Ein Beitrag

zur

Constitution der Camphoronsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 10. August 1893, Mittags 12 Uhr

von

Alfred Helle
aus Magdeburg.

Opponenten:

Cand. chem. Hans Geisenheimer.
Dr. Julius Meyerfeld.
Dr. Hermann Müller.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1893.

Die vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung des Herrn Privatdocent Dr. J. Bredt mit Beginn des Sommersemesters 1891 unternommen und gegen Schluss des Sommersemesters 1893 zu Ende geführt. Mit Freude ergreife ich diese Gelegenheit, Herrn Dr. Bredt für das mir bei meiner Arbeit zugewendete grosse Wohlwollen und Interesse meinen wärmsten Dank nochmals auszusprechen.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen der Hauptsache nach zwei Säuren: Die Camphersäure und die Camphoronsäure. Die Camphersäure wurde 1785 von Kosegarten[1]) entdeckt und ist seitdem wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. So haben auf diesem Gebiete gearbeitet: Bouillon-Lagrange[2]), Buchholz[3]), Brandes[4]), Liebig[5]), Malaguti[6]), Laurent[7]) Walter[8]), Wreden[9]), Ballo[10]), Meyer[11]), Hlasiwetz und Grabowsky[12]) Menschutkin[13]), Friedel[14]) u. A. Die Untersuchungen aller dieser Forscher haben bis heute noch nicht vermocht, die Constitution der Camphersäure klar zu stellen; ist doch

---

1) Dissert. Göttingen 1785.

2) Ann. ch. ph. **23** 153, **27** 19, 221.

3) Gehlens Journ. f. ch. **9** 332.

4) Arch. Pharm. **9** 167.

5) Ann. **22** 50.

6) Ann. ch. ph. (2) **64** 151 **70** 360.

7) Ann. ch. ph. (2) **63** 207, (3) **24** 191. Ann. **60** 326, **68** 35.

8) Ann. ch. ph. (2) **74** 38, **75** 212 (3) **9** 177. Ann. **36** 59 **48** 248.

9) Ann. **163** 334. Ber. **5** 1106.

10) Ann. **197** 323.

11) Ber. **3** 118.

12) Ann. **145** 205. Ber. **3** 544.

13) Ber. **14** 2630.

14) Bull. Soc. ch. (3) **2** 707, **50** 133. Compt. r. **108** 978.

neuerdings von Friedel[1]) die bisher allgemein angenommene zweibasische Natur der Camphersäure bestritten und diese als eine Hydroxyketonsäure angesprochen worden. Für diese Friedel'sche Auffassung spricht scheinbar das eigentümliche Verhalten der Säure bei der Ätherifikation.

Malaguti[2]) hat gezeigt, dass die Camphersäure mittelst Alkohol und concentrierter Schwefelsäure nicht in den Diäthylester übergeführt wird, sondern dass die Reaction bei dem sauren Aether stehen bleibt. Ganz ähnlich verhält sich die Camphersäure gegen Alkohol und Salzsäuregas. Wie Bredt[3]) dargethan hat, entsteht bei dieser Reaction hauptsächlich saurer Ester neben geringen Mengen des neutralen Esters. Es gelang auch nicht den sauren Ester durch Erwärmen mit Alkohol und HCl oder durch längeres Stehenlassen in der Kälte vollständig in den neutralen Ester zu verwandeln, vielmehr ist die Ausbeute am letzteren stets eine verhältnissmässig sehr geringe. Dieselbe Beobachtung hat neuerdings auch Brühl[4]) gemacht, offenbar ohne die frühere Litteratur über den Gegenstand zu kennen; wenigstens geht er mit Stillschweigen darüber hinweg. Die Ausbeute an neutralem Ester wird, wie ich bei Wiederholung der Versuche fand, dann am grössten, wenn man den zur Esterifikation dienenden absoluten Alkohol recht reichlich bemisst und die mit Salzsäuregas gesättigte, alkoholische Lösung der Camphersäure einige Monate lang in der Kälte stehen lässt. An Stelle der freien Cam-

---

1) A. a. O.
2) A. a. O.
3) Ann. **226** 257.
4) Ber. **24** 3408.

phersäure habe ich auch das schwer lösliche Calciumsalz der Camphersäure, welches ich behufs Reinigung derselben darstellte, direkt zur Esterifikation verwandt [1]).

Aus dem Verhalten zweibasischer Säuren bei der Esterifikation vermittelst Alkohol unter Druck und erhöhter Temperatur glaubt bekanntlich N. Menschutkin [2]) ebenso, wie bei den einbasischen Säuren Schlüsse auf die Constitution derselben ziehen zu können. Menschutkin bestimmt den Grenzwert, bis zu welchem die Esterifikation unter den angegebenen Bedingungen fortschreiten kann und die Anfangsgeschwindigkeit, mit welcher die Esterifikation diesem Grenzwerte zustrebt. Hierbei zeigt sich nun, dass die Grenzwerte der untersuchten zweibasischen Säuren nur wenig unter einander abweichen (sie liegen im Durchschnitt etwas höher, als die der einbasischen Säuren); dagegen weichen die Anfangsgeschwindigkeiten je nach der Constitution der Säure merklich von einander ab und zwar zeigen primäre Säuren die grösste, tertiäre die kleinste Anfangsgeschwindigkeit; dazwischen finden sich alle Abstufungen z. B. für primär tertiäre, primär-sekundäre, disekundäre u. s. w. Aus der ausserordentlich kleinen Anfangsgeschwindigkeit der Esterifikation bei der Camphersäure (9,56)

---

1) Die Camphersäure, wie sie bei der Oxydation des Camphers mittelst Salpetersäure entsteht, hält mit grosser Hartnäckigkeit geringe Mengen von Campher zurück, die sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen lassen. Ich verwandelte daher die rohe Camphersäure durch Neutralisieren mit Kalkmilch und Erwärmen auf dem Wasserbade in ihr schwer lösliches Calciumsalz; die aus diesem Salze wieder gewonnene Säure ist dann chemisch rein.

2) Ber. **14** 2630.

und dem langsamen Fortschreiten derselben — die Grenze von 77,43 % wurde erst nach 600 Stunden erreicht — schliesst Menschutkin, dass beide Carboxylgruppen an tertiären Kohlenstoffen stehen und giebt daher der Ballo'schen Formel, welche die Camphersäure als ditertiäre Säure erscheinen lässt, den Vorzug.

Die Camphansäure $C_{10}H_{16}O_5$, welche ein Sauerstoffatom mehr enthält, als Camphersäure, und wie Roser[1]) dargethan hat, ebenfalls bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher entsteht, dürfte als weiteres Oxydationsprodukt der Camphersäure und als Übergangsprodukt zur Camphoronsäure zu betrachten sein; denn wie Bredt[2]) gezeigt hat, entsteht bei der Oxydation der Camphansäure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Camphoronsäure.

Die von Kachler[3]) entdeckte Camphoronsäure, schliesslich als das höchste Oxydationsprodukt, in welches concentrierte Salpetersäure und Chromsäure den Campher umzuwandeln vermögen, bildet eine dreibasische Säure. Auch hier wiederholen sich dieselben Verhältnisse, wie bei der Camphersäure, denn bei der Ätherifikation, welche in derselben Weise, wie oben bei der Camphersäure angegeben ausgeführt wurde, bildet sich neben verhältnismässig wenig neutralem Ester $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ in weit grösseren Mengen der saure Diäthylester $C_9H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Die Camphoronsäure lässt sich also ebenso, wie die Camphersäure nur schwer vollständig ätherifizieren. Ob auch hier der Grund für dieses eigentümliche Verhalten in der Bindung einer oder mehrerer Carboxylgruppen an tertiäre

1) Ber. **18** 3112.
2) Ber. **18** 2930.
3) Ann. **159** 281.

Kohlenstoffatome zu suchen sei, darauf werde ich in meinen Schlussbetrachtungen über die Constitution der Camphoronsäure zurückkommen; hier soll nur auf das ähnliche Verhalten der Camphersäure und der Camphoronsäure bei der Ätherifikation hingewiesen werden.

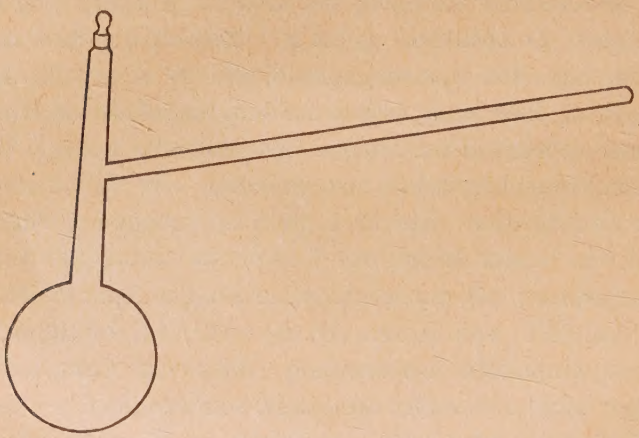
Ein allgemeines Verfahren, organische Verbindungen irgend welcher Art in ihrer Constitution zu erkennen, besteht darin, das Molekül derselben durch geeignete Mittel (z. B. Oxydation, hydrolytische Spaltung, Zersetzung bei höherer Temperatur) schrittweise abzubauen, in Körper mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül zu zerlegen, bis man zu Körpern von bekannter Konstitution gelangt. Zuweilen erhält man dann aus den Spaltungsprodukten so wertvolle Aufschlüsse, dass die Synthese auf dem umgekehrten Wege, durch schrittweisen Aufbau des Moleküls gelingt. Von diesem Gesichtspunkte also erschien zur Enträtselung der Constitution der drei oben besprochenen Säuren und in letzter Linie des Camphers selbst die Camphoronsäure als der geeignetste Ausgangspunkt. Hierzu kam die von Herrn Dr. Bredt[1]) im hiesigen Institut gemachte Entdeckung, dass die Camphoronsäure nicht unzersetzt destilliert, sondern bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck im Körper von geringerer Kohlenstoffzahl im Molekül zerfällt. Diese Momente veranlassten mich, vorliegende Arbeit zu unternehmen.

Darstellung der Camphoronsäure. $C_9H_{14}O_6$.

Die Camphoronsäure wurde nach dem von Kachler[2]) zuerst angegeben Verfahren dargestellt.

1) Ber. **18** 2990.
2) Ann. **159** 281.

500 g Campher wurden mit 2500 g HNO_3 vom sp. G. 1,33 in einem geräumigen Kolben mehrere Tage lang auf dem Wasserbad erhitzt. Zu dieser Operation eignet sich am besten ein grosser Rundkolben mit langem Hals und eingeschliffenem Glasstöpsel; an den Hals ist seitlich schräg nach aufwärts eine etwa fingerdicke ca. 80 cm lange Glasröhre angeblasen, die als Rückflusskühler funktioniert. Beistehende Abbildung zeigt diesen Kolben, der in dieser Gestalt zuerst von Herrn Dr. Schwickerath in Bonn im chemischen Institut angewandt wurde. Beim Erkalten krystalli-



siert die in Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure fast vollständig aus und kann durch Filtrieren zum grössten Teil entfernt werden. Das Filtrat wird zunächst zur Vertreibung der Salpetersäure unter wiederholtem Zusatz von Wasser eingedampft und mit $Ba(CO_3)_2$ in wässriger Lösung versetzt. Der erste Zusatz giebt einen krystallinischen Niederschlag, der abfiltriert wurde und sich als ein schwer lösliches, bis-

her noch nicht analysiertes (saures?) Bariumsalz der Camphersäure erwies.

Zu dem von Camphersäure möglichst befreiten Filtrat wird in der Kälte $Ba(CO_3)_2$ zugesetzt, bis ein Teil ungelöst bleibt, der abfiltriert wird. Beim Erhitzen fällt dann das unlösliche neutrale Bariumsalz der Camphoronsäure von der Formel $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$ [1]) zum grössten Teil aus. Dieses wird abfiltriert und das Filtrat zur vollständigen Ausfällung der Camphoronsäure mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert. Beim Erhitzen erhält man so eine zweite Portion des neutralen camphoronsauren Bariums, die ebenfalls abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat, welches die weiteren Oxydationsprodukte des Camphers enthält, wurde in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Zur Freimachung der Säure aus dem so erhaltenen Bariumsalze und gleichzeitig zur Reinigung derselben wurden folgende Wege eingeschlagen.

1. Zerlegung des Salzes durch Salpetersäure, (und Fällen des Ba mit H_2SO_4).
2. Darstellung des Calciumsalzes
   $$C_9H_{11}O_6\ ca_3 + 6\ H_2O\ (2\ ca = Ca)$$
   und Zerlegung desselben durch Oxalsäure.
3. Darstellung des weiter unten zu besprechenden Anhydro - Camphoronsäure - Monoäthylesters und Verseifung desselben.

Zur Darstellung der Camphoronsäure nach dem ersten Verfahren wurden 200 g camphoronsauren Bariums in gewöhnlicher Salpetersäure gelöst. Das in

1) Bredt Ann. **226** 252.

Salpetersäure schwer lösliche Bariumnitrat blieb fast vollständig ungelöst zurück und konnte abfiltriert werden. Aus dem Filtrat wurden durch vorsichtiges Behandeln mit Schwefelsäure die letzten Spuren vom Barium entfernt. Nach nochmaligem Filtrieren und wiederholtem Eindampfen mit Wasser krystallisiert beim Erkalten die Camphoronsäure aus. Wenn auch angenommen werden konnte, dass das als Ausgangsmaterial verwandte camphoronsaure Barium nicht völlig rein war und bei seiner Darstellung Bariumsalze anderer Säuren mechanisch mitgerissen wurden, die auch durch sorgfältiges Auswaschen mit heissem Wasser nicht vollständig entfernt werden konnten, so verbürgte die Krystallisation aus Wasser die Reinheit der Säure.

Doch wurde zur Vergleichung nach dem von Bredt[1]) angegebenen Verfahren das Calciumsalz der Säure $C_9H_{11}O_6ca_3 + 6H_2O(2ca = Ca)$ dargestellt und 17,8 g desselben in verdünnter Essigsäure aufgelöst und eine wässerige Lösung von 6,7 g Oxalsäure unter Erhitzen zugeben. Von dem oxalsauren Kalk wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingeengt.

Die Darstellung des Anhydro-Camphoronsäure-Monoäthylesters aus dem camphoronsauren Barium wird weiter unten beschrieben werden; es war zu erwarten, dass man durch Verseifung dieses krystallinischen Esters eine besonders reine Säure erhalten könnte. Da die Camphoronsäure gegen Salpetersäure unempfindlich ist, konnte die Verseifung durch direkte Einwirkung von concentrierter Salpetersäure auf den Ester vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in einem kleinen Oxydationskolben, wie er

1) Ann. 226 254.

oben beschrieben ist, mit concentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad mehrere Stunden erwärmt. Die Salpetersäure wurde in einer flachen Schale unter wiederholtem Wasserzusatz auf dem Wasserbad verjagt. Beim Erkalten krystallisiert dann die reine Säure aus.

Der Schmelzpunkt der Camphoronsäure lag in allen Fällen bei 136°—137°, ein Beweis, dass jede der drei beschriebenen Methoden zu reiner Säure führt. Es wurde daher in vorliegender Arbeit Camphoronsäure verwendet ohne Unterschied, ob sie nach dem unter 1, oder 2, oder 3 beschriebenen Verfahren dargestellt war.

Die Aethylester der Camphoronsäure.

Fasst man nach Bredt die Camphoronsäure als eine dreibasische Säure auf, die ihre sechs Sauerstoffatome in Form von Carboxylgruppen enthält, so ist theoretisch die Möglichkeit für die Bildung von drei Reihen Estern gegeben, die den folgenden Formeln entsprechen würden:

1) $C_6H_{11}\begin{cases}COOR\\COOH\\COOH\end{cases}$

2) $C_6H_{11}\begin{cases}COOR\\COOR\\COOH\end{cases}$ 3) $C_6H_{11}\begin{cases}COOR\\COOR\\COOR\end{cases}$

Da die Camphoronsäure ein Anhydrid bildet, in welchem noch ein durch Radikale vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist, die sogenannte Anhydrocamphoronsäure von der Formel

$$C_6H_{11}\begin{cases}CO\diagdown O\\CO\diagup\\COOH\end{cases}$$

so ist theoretisch noch eine vierte Reihe von Estern vorauszusehen von der allgemeinen Formel

$$4)\quad C_6H_{11}\begin{cases}CO\\CO\\COOR\end{cases}O$$

Alle diese Äther sind jetzt bekannt. Bei der hier eingeschlagenen Methode zu ihrer Gewinnung, der Esterifikation mittelst Salzsäure, bilden sich, wie früher bereits von Bredt[1]) gezeigt worden ist, neben dem Diäthylester von der Formel $C_9H_{12}O_6(C_2H_5)_2$ auch der Triäthylester $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Aus dem Diäthylester kann sowohl der Monäthylester, wie das Anhydrid derselben gewonnen werden. Es wurde in folgender Weise verfahren. 200 g des neutralen camphoronsauren Bariums wurden mit ca. 400 g absoluten Alkohol versetzt und in das Gemisch unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die direkte Esterifikation des Bariumsalzes war insofern praktisch, als das sich bildende Bariumchlorid wasserentziehend wirkt und die immerhin umständliche Freimachung der Säure umgangen wurde. Das Gemisch wurde mit trockenem Salzsäuregas unter Eiskühlung übersättigt und gut verschlossen 21 Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Das Gemisch der gebildeten Ester mit Alkohol wird durch Absaugen von dem Bariumchlorid und etwa noch unverändertem camphoronsaurem Barium getrennt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wird das Filtrat zur Trennung des sauren und neutralen Esters mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt. Es geht dann der saure Ester in die Natriumcarbonatlösung und der neutrale Ester kann mit gewöhnlichem Äthyläther abgehoben werden.

1) A. a. O.

1. Camphoronsäuretriäthylester.

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Die ätherische Lösung des neutralen Esters wurde, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet war, filtriert und nach Abdunstung des Äthers unter vermindertem Druck destilliert; er ging bei 13″ bei 172° über (Bad 183°). Die Analyse dieses Esters ergab folgende Zahlen:

0,2300 g Subst. gaben 0,1790 g H_2O
und 0,5002 g CO_2
0,1985 g Subst. gaben 0,1475 g H_2O
und 0,4297 g CO_2

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$	I	II
C = 59,59	59,31	59,04
H = 8,63	8,64	8,27
O = 31,78	—	—

Der Körper hat dieselbe Zusammensetzung, wie der von Bredt[1]) aus trockenem Silbersalz mit Jodäthyl erhaltene neutrale Ester. Herr Dr. Bredt hatte die Güte, mir zur Vergleichung eine Portion dieses Athers zu überlassen; derselbe soll bei 13″ ebenfalls bei 172° (Bad ca. 183°) übergehen.

2. Camphoronsäurediäthylester.

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOH\end{cases}$$

Die Lösung des Diäthylesters in wässeriger Na-

1) Ann. 226 256.

triumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äthyläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren durch Abdunstung vom Äther befreit. Diesen Ester hat schon Kissling[1]) dargestellt und ihn, obwohl derselbe durch Destillation nicht gereinigt werden kann, in analysenreinem Zustande erhalten und analysirt.

3. Camphoronsäuremonoäthylester.

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Erhitzt man den Diäthylester eine Zeit lang auf 300°, so spaltet sich ein Molekül Alkohol ab und es bildet sich das Anhydrid des Monoäthylesters, dessen Beschreibung weiter unten folgt. An der Luft mit Wasser überschichtet, bildet dieser Ester bei längerem Stehenlassen durch Wasseraufnahme Krystalle, die in Alkohol leicht löslich sind und daraus unkrystallisiert den Schmelzpunkt 128°—129° haben. Bei der Analyse gaben:

0,2101 g Subst. 0,1432 g H_2O und 0,4139 g CO_2

0,200 g Subst. 0,1368 g Wasser und 0,3947 g CO_2

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{13}O_6(C_2H_5)$	I	II
C = 53,66 %	53,73	53,52
H = 7,31	7,57	7,60
O = 39,03	—	—

Der feste Camphoronsäuremonoäthylester eignet sich, wie früher beschrieben wurde, vorzüglich zur

1) Inaugural-Dissertation Würzburg 1878. S. 16.

Reindarstellung der Camphoronsäure selbst. Herr Prikatdocent Dr. Fock in Berlin hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu untersuchen und teilte mir darüder folgendes mit:

„Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}7838 : 1 : 1{,}0180$$
$$\beta = 78^{0}24'$$

Beobachtete Formen: a = {100} $\infty \breve{P} \infty$, m = {110} ∞ P, c = {001} o P und s = {101} $-\breve{P} \infty$.

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid a und etwa 3″—4″ lang, bezw. breit und 1″ dick. Von den Querflächen herrscht, abgesehen von dem Orthopinakoid, regelmässig das Hemidoma s vor, während die Basis c zurück tritt, oder gänzlich fehlt. Die Krystalle sind meist Zwillinge nach dem Orthopinakoid a und zeigen demgemäss äusserlich die Symmetrie des rhombischen Systems.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$59^{0}34'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$78^{0}24'$	—
$a : s = (100) : (101) =$	$51^{0}46'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	—	$84^{0}16'$
$s : m = (101) : (110) =$	$72^{0}14'$	$72^{0}6'$

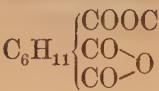
Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid a und dem Hemidoma s, minder vollkommen nach der Basis c. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie angenähert normal zum Hemidoma s.

$$2\,E = \text{circa } 56^{0}$$

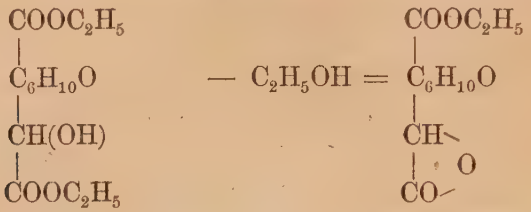
Dispersion der Axen $\varrho < v$

Horizontale Dispersion nicht merklich.“

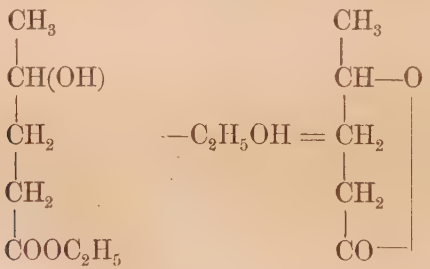
4. Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester.



Wie oben bereits angeführt wurde, spaltet sich bei der Destillation des Camphoronsäurediäthylesters Alkohol ab. Dieser Vorgang wurde zuerst eingehend von Kissling[1]) studiert. Kissling, welcher die Camphoronsäure als Lactonsäure ansah, glaubte, dass die Alkoholabspaltung unter Lactonbildung vor sich ginge und stellte für den Prozess folgende Gleichung auf



Neugebauer[2]) sah eine wesentliche Stütze der Kissling'schen Annahme in der von ihm gemachten Beobachtung, dass der Ester der γ-Oxyvaleriansäure bei der Destillation ebenfalls Alkohol abspaltet unter Rückbildung des Valerolactons:



Bredt[3]) suchte dann den Nachweis zu liefern, dass

1) A. a. O. S. 17.
2) Ann. 227 102.
3) A. a. O.

die Camphoronsäure eine Tricarbonsäure und keine Lactonsäure ist, und dass die Alkoholabspaltung ein Prozess ist analog der Bildung von Bernsteinsäureanhydrid aus saurem Bernsteinsäureester und vom Camphersäureanhydrid aus saurem Camphersäureester.

$$\begin{matrix} CH_2\ COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\ COOH \end{matrix} \quad -C_2H_5OH = \quad \begin{matrix} CH_2CO\diagdown \\ | \qquad O \\ CH_2CO\diagup \end{matrix}$$

saurer Bernsteinsäureester Bernsteinsäureanhydrid

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOH\end{matrix} \quad -C_2H_2OH = C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO\diagdown \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}O$$

saurer Camphersäureester Camphersäureanhydrid

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \\ COOH\end{cases} \quad -C_2H_5OH = C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H \\ CO\diagdown \\ CO\diagup O\end{cases}$$

saurer Camphoronsäureester Anhydrocamphoronsäure-monäthylester.

Der beim Erhitzen des Camphoronsäurediäthylesters auf 300° erhaltene Anhydridester wurde, um ihn rein und frei von Alkohol zu erhalten, einmal unter gewöhnlichem Druck (S. P. = 298°) und darauf wiederholt unter vermindertem Druck (11″) destilliert. (S. P. = 166°—167°.)

Um denselben Ester möglichst rein zu bekommen, wurde seine Darstellung aus dem krystallinischen Monoäthylester versucht. Denn es stand zu erwarten, dass man durch Wasserabspaltung aus dem Camphoronsäuremonoäthylester zu demselben Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester gelangen würde, den man bei der Destillation des Diäthylesters durch Alkoholabspaltung erhält.

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5 \\ COOH \\ COOH\end{cases} \quad -H_2O = C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5 \\ CO\diagdown \\ CO\diagup O\end{cases}$$

Es wurde zunächst versucht, diese Umwandlung

durch blosses Erhitzen auf 100° zu bewirken. 1,0508 g Subst. ergaben noch sechsstündigem Erhitzen auf 100° 0,9790 g, was einer Abnahme von 6,83% entspricht, während 7,31% berechnet waren. Bei weiterem sechsstündigen Erhitzen auf 100° wurde die Masse flüssig, und wog 0,7538 g, was einer Abnahme von 28,260% entspricht. Dieser Versuch zeigt, dass die beabsichtigte Umwandlung wohl stattfindet, aber bei der Flüchtigkeit des Äthers mit Wasserdämpfen in dieser Art der Ausführung irrationell ist.

Es wurde daher die Anhydrisirung des Äthers mit Acetylchlorid versucht.

Angewandt 4,4 g des Äthers ca. 5 g CH_3COCl (berechnet waren 2,8 g CH_3COCl). Das Acetylchlorid wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktion tritt langsam ohne Erwärmen ein. Das überschüssige Acetylchlorid wurde ebenso, wie die gebildete Essigssäure abdestilliert. Dann wurde der Äther der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen und ging bei 11″ bei 166°—167° über (Bad ca. 184°). Bei der Analyse ergaben:

0,1837 g Subst. 0,1169 g Wasser und 0,3886 g CO_2.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_{11}O_5(C_2H_5)$	
C = 57,89%	57,69%
H = 7,02%	7,07%
O = 35,09%	—

Zersetzung der Camphoronsäure durch Destillation.

Entgegen den Angaben von Kachler[1]) und Kachler und Spitzer[2]), welche in alle Lehrbücher übergegangen sind, fand Herr Dr. Bredt[3]) bei seinen Arbeiten über die Camphoronsäure im hiesigen chemischen Institut, dass die Camphoronsäure nicht unzersetzt destilliert, sondern bei der Destillation in eine Reihe von Produkten zerfällt, deren Siedepunkte zwischen 100° und 280° liegen. Die Untersuchung dieser Spaltungsprodukte bildete die Veranlassung, wie den Hauptzweck der vorliegenden Arbeit. Ausser flüssigen Destillationsprodukten entstehen noch gasförmige, die sich der Hauptmenge nach als Kohlensäure erwiesen. Das bei der Zersetzung eingeschlagene Verfahren, um die Spaltungsprodukte womöglich alle zu erhalten, war folgendes. In einem kleinen Destillierkölbchen, das, um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erreichen, ein ziemlich hoch angesetztes Ausflussrohr haben muss, (etwa 6 cm über der Kugel) wurden ca. 10 g Camphoronsäure über freier Flamme erhitzt. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, dessen Kugel dicht unter dem Ausflussrohr stand. Zum Auffangen der Kohlensäure wurde ein Liebig'scher Kaliapparat vorgelegt und, um zum Schluss die Kohlensäure aus dem Kolben zu entfernen, nach Beendigung der Destillation ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat gesogen. Da auch die Entwickelung empyrheumatischer Dämpfe beobachtet

1) Ann. **159** 288.
2) Wiener Monatshefte **6** 187.
3) A. a. O.

wurde, wurde eine Zeit lang mit Bromvorlage gearbeitet, um eventuelle ungesättigte Kohlenwasserstoffe aufzufangen. Die Quantität der sich bildenden Gase war jedoch zu gering, um bei späterer Behandlung der gebildeten Bromide mit Kalilauge durch Analyse mit bekannten Substanzen identifiziert zu werden. Auch lag die Vermutung nahe, dass diese Kohlenwasserstoffe gar keine charakteristischen Spaltungsprodukte der Säure mehr waren, sondern Zersetzungsprodukte zweiter Ordnung der schon zersetzten und verkohlten Substanz. Es wurde also auf die Auffangung dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe verzichtet. Ein Teil der angewandten Säure verkohlt regelmässig, auch wenn man die Destillation vorsichtig im Metallbad vornimmt. Da bei der Zersetzung durch Destillation zunächst Wasser abgespalten wird, also eine Anhydridbildung eintritt, wurde bei der Mehrzahl der Versuche, um dieses Anhydridwasser nicht mit in die Vorlage zu bekommen, das Wasser vorher abgespalten, d. h. es wurde das Ganzanhydrid $C_{18}H_{22}O_9$ verwandt, das nach den Angaben von Kachler und Spitzer[1]) mittelst Acetylchlorid aus der freien Säure dargestellt war. Das Übergehen der Destillationsprodukte findet, wenn man die Säure anwendet, bei 190°—210° statt, bei Anwendung des Anhydrids bei 230°—250°. Obgleich über die quantitativen Verhältnisse des Spaltungsvorganges durch direkte Messung kaum Aufschluss zu erwarten war, da ja ein Teil der Säure oder des Anhydrids (etwa 8%) als Kohle im Kölbchen zurückblieb, wurde doch eine Reihe von Kohlensäure-Bestimmungen gemacht.

---

1) Wien. Monatsh. **6**, 190.

Säure	CO_2	in %	Rückstand
7,4 g	1,1913 g	16,19	1,0 g
6,3	1,0909	17,31	0,5
Mittel		16,75	
Anhydrid			
6,3	1,2453	19,76	1,1
7,5	1,43855	19,18	1,2
8,8	1,4428	16,39	1,45
6,15	1,073	17,48	1,05
7,8	1,4476	19,58	1,5
5,6	1,0672	19,06	1,0
10,5	1,8745	17,85	1,8
7,9	1,3178	16,68	1,1
8,6	1,5895	18,70	1,4
im Mittel		18,29	

Berechnet war für die Abspaltung von ein Molekül Kohlensäure von der Camphoronsäure 20,18 %, von 2 Molekülen Kohlensäure vom Anhydrid ($C_{18}H_{22}O_9$) 23,03 %. Bei den roh ausgeführten Versuchen zeigen diese Zahlen ziemlich deutlich, dass wirklich aus der Säure ein, aus dem Anhydrid zwei Moleküle Kohlensäure sich abgespalten hatte.

Die Destillate wurden in der Weise weiter verarbeitet, dass mehrere derselben vereinigt und noch einmal unter gewöhnlichem Druck destilliert wurden. Alles, was bis 200° überging, wurde zunächst aufgefangen (Fraction A). Das höher siedende wurde im Vacuum bei 11″ Druck destilliert, bis das Thermometer 200° zeigt (Fraction B). Der Rest, der noch viel unzersetzte Camphoronsäure enthielt, wurde nochmals, wie oben angegeben, unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Fraction A wurde vorsichtig zunächst unter ge-

wöhnlichem Druck noch einmal destilliert und gab deutlich verschiedene Siedepunkte bei 100 und 130°. Da der bei 100° siedende Anteil sauer reagierte, wurde zunächst nicht blos Wasser, sondern Ameisensäure vermutet, die sich eventuell abgespaltet haben konnte. Ein Versuch jedoch, Ameisensäure in diesem Anteil nachzuweisen, ergab ein negatives Resultat. Da, wie gleich gezeigt werden wird, in dem bei 130° siedendem Anteil Isobuttersäure erkannt wurde, lag die Vermutung nahe, dass die Fraction nur Wasser und mitgerissene Isobuttersäure enthielt. Um diese eventuell nachzuweisen, wurde der bei 100° siedende Anteil mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt, das flockig ausfallende Silbersalz abfiltriert, getrocknet und analysiert.

0,2305 g Substanz gaben 0,1280 g metallisches Silber.

	Berechnet für	Gefunden
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCOO\,Ag\cdot HCOO\,Ag$		
	55,38 %	70,58 % 55,53 %

Dieser Anteil enthielt also thatsächlich neben Wasser nur mechanisch mitgerissene Isobuttersäure.

Der bei 130° siedende Anteil wurde nochmals unter vermindertem Druck destilliert und ging bei 12″—14″ bei 65° über (Bad 115°); er wurde durch den Siedepunkt und durch die nachfolgenden Analysen als Isobuttersäure erkannt:

0,2978 g des daraus dargestellten lufttrockenen Calciumsalzes verlor bei 100° 0,0885 g H_2O und hinterliess beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0,1325 g $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{14}O_4Ca + 5\,H_2O$	
$5H_2O = 29{,}6\,\%$	$29{,}7\,\%$
$Ca = 13{,}15\,\%$	$13{,}08\,\%$

Fraction A enthielt also:

1. Wasser, 2. Isobuttersäure,

welche aus der Camphoronsäure bei der Destillation abgespalten wird.

Fraction B wurde als Gemisch einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure und eines mit Wasserdämpfen flüchtigen indifferenten Öles erkannt. Zur Trennung dieser beiden Substanzen wurde die Fraction mit Wasserdämpfen destilliert.

In der Vorlage fand sich das Öl mit Wasser gemengt vor. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abfiltrieren und Abdunsten des Äthers destilliert und in drei Fractionen aufgefangen.

Druck	Bad	S.
11″	131°	113°
15″	—150°	124°—135°
15″	—200°	135°—151°

Dieses Öl wurde, da es zunächst in zu geringer Quantität vorhanden war, nicht weiter untersucht. Bemerkenswert war der äusserst charakteristische, an Phoron erinnernde Geruch.

Im Rückstand fand sich eine Säure vor, die nach dem Eindampfen auskrystallisierte und durch das Calciumsalz gereinigt wurde.

Säure $C_7H_{12}O_4$.

1. Die Säure.

Die eben erwähnte Säure, welche durch Trennung von dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öle aus der

Fraktion B der bei der Zersetzung der Camphoronsäure erhaltenen Destillate gewonnen worden war, wurde zunächst in das Calciumsalz übergeführt und aus diesem mit Acetylchlorid das Anhydrid frei gemacht. Erst das konstant siedende Anhydrid (s. u.) wurde zur Darstellung der freien Säure verwandt. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die freie Säure über; dieselbe ist in Wasser und heissem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich. Aus Wasser umkrystallisiert bildet die Säure messbare Krystalle, deren Beschreibung weiter unten folgt. Die Säure schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 131°, bei zu langsamen Erhitzen wird wegen partieller Anhydridbildung der Schmelzpunkt tiefer gefunden. Die Elementaranalyse der wiederholt umkrystallisierten reinen Säure ergab folgende Zahlen.

0,246 g Substanz gaben 0,1646 g H_2O und 0,4749 g CO_2
0,2487 g Substanz gaben 0,1692 g H_2O und 0479 g CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{12}O_4$	I	II
C = 52,50 %	52,66	52,52
H = 7,5 %	7,43	7,56
O = 40 %	—	—

2. Das Anhydrid.

$C_7H_{10}O_3$

Zur Darstellung des Anhydrids wurden etwa 10 g des Calciumsalzes (siehe später) mit einem Überschuss Acetylchlorid in einem kleinen Destillationskolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure und direkt aus demselben Kolben das Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Da das Anhydrid in der Vor-

lage fest wird, wurde zum zweiten Male in einem Säbelkölbchen [1]) unter vermindertem Druck destilliert. Nach wiederholtem Destillieren wurde ein konstanter Siedepunkt erzielt, 101° bei 12″ Druck (Bad 115°—120°). Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt annähernd bei 31°, der Erstarrungspunkt bei 26°.

3. Calciumsalz.

$C_7H_{10}O_4Ca$

Das Calciumsalz der Säure $C_7H_{10}O_4$ fällt unter sehr charakteristischen Erscheinungen aus, die eine genaue Beschreibung des Vorganges notwendig erscheinen lassen. Übersättigt man eine wässrige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, so tritt nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, eine massenhafte Ausscheidung des Calciumsalzes ein, während die Flüssigkeit noch sauer reagiert. Arbeitet man vorsichtig in der Kälte, so gelingt es mit einigem Geschick, vor der Ausscheidung des Calciumsalzes, das ungelöst gebliebene Calciumcarbonat abzufiltrieren; man erhält dann im Filtrat analysenreines Salz, das man absaugt und mit Wasser gut auswäscht, in welchem das Salz so gut, wie unlöslich ist. Neutralisiert man das Filtrat mit Kalkmilch, so erhält man beim Erhitzen den Rest der Säure in Form des Kalksalzes, das jedoch mit Calciumhydroxyd bezw. -Carbonat verunreinigt ist, und das man zweckmässig zur Darstellung des Anhydrids oder Freimachung der Säure verwendet.

Bei der Wasserbestimmung des Calciumsalzes zeigte es sich, dass es nicht gleichgültig ist, ob man das Salz in der Kälte oder bei 100° ausfallen lässt,

1) Anschütz, Destill. u. verm. Druck. Bonn 1887. Fig. 6.

da das erstere 3, das letztere 1 Molekül Krystallwasser enthält.

Die Analyse des in der Kälte ausgefällten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3427 g lufttrockener Substanz verlor bei 200° 0,0727 g H_2O und hinterliess mit Schwefelsäure eingedampft 0,1847 g $CaSO_4$.

0,2680 g Substanz (lufttrocken) hinterliessen 0,1440 g $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{10}O_4Ca + 3\,H_2O$	I	II
$3\,H_2O = 21{,}42\,\%$	$21{,}21\,\%$	—
$Ca = 15{,}87\,\%$	$15{,}82\,\%$	$15{,}80\,\%$

Für das bei 100° ausgefällte Salz wurden folgende Zahlen gefunden:

0,3026 g Substanz (lufttrocken) verlor bei 200° 0,0251 g H_2O und hinterliess mit Schwefelsäure eingedampft 0,1907 g $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_{10}O_4Ca + H_2O$	
$H_2O = 8{,}3\,\%$	$8{,}2\,\%$
$Ca = 18{,}52\,\%$	$18{,}53\,\%$

Zur weiteren Festlegung der Eigenschaften des Salzes wurde die Löslichkeit desselben in Wasser bei 100° mit dem Victor Meyer'schen [1]) Apparat bestimmt. Da das beim Eindampfen der gesättigten Lösung sich ausscheidende Salz, sowohl bei 100°, als auch im Exsiccator Wasser verliert, wurde der Rückstand, welcher beim Eindampfen der bei 100° gesättigten Lösung hinterblieb, jedesmal bei 200° getrocknet und die Zahlen auf die wasserfreie Substanz berechnet. Für

1) Ber. 8 998.

das bei 100° mit einem Molekül Krystallwasser ausfallende Salz wurden folgende Werte erhalten:

25,5013 g bei 100 g gesättigter Lösung hinterliessen 0,015 g, Rückstand.

28,8838 g bei 100° gesättigter Lösung hinterliessen 0,025 g Rückstand.

100 Teile Wasser lösen bei 100°:

I.	II.
0,084	0,086

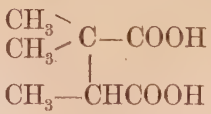
wasserfreies Salz.

Durch die oben angeführten Analysen der Säure und die Untersuchung von deren Derivaten sind die Formel, die Basicität und andere charakteristische Eigenschaften der Säure festgelegt, die bei der Zersetzung der Camphoronsäure durch Destillation als Hauptspaltungsprodukt entsteht. Bevor jedoch über diesen Spaltungsvorgang selbst Genaueres ausgesagt werden durfte, sodass man denselben eventuell durch ein Formelbild veranschaulichen könnte, war es nothwendig, womöglich einen genaueren Einblick in die Constitution dieser Säure zu gewinnen, die ja neben der Isobuttersäure für die Constitution der Camphoronsäure von grosser Bedeutung sein muss. Es musste versucht werden, die Säure $C_7H_{12}O_4$ entweder mit einer schon bekannten Säure zu identifizieren, oder durch eine Synthese die Constitution der Säure eindeutig klar zu stellen. Erst wenn das gelungen war, waren Rückschlüsse auf die Constitution der Camphoronsäure selbst erlaubt; erst dann konnte eine eventuelle Synthese derselben erfolgreich in Angriff genommen werden, wodurch dann wieder wertvolle Beiträge zu der noch immer ungelösten Frage nach der Constitution des Camphers zu erwarten waren.

Die Zahl derjenigen zweibasischen Säuren von

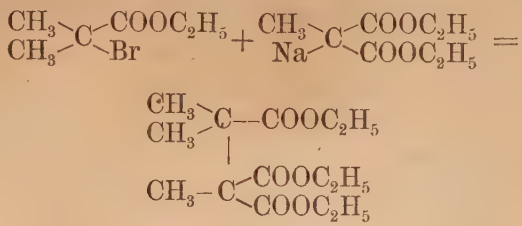
der empirischen Formel $C_7H_{12}O_4$, welche ein Anhydrid zu bilden vermögen, ist naturgemäss eine beschränkte; denn bekanntlich ist die Fähigkeit der Anhydridbildung in der Reihe der gesättigten zweibasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ auf die Bernsteinsäure und Glutarsäure, sowie auf deren Substitutionsprodukte beschränkt. Wenn man von den letzteren diejenigen, welche die Formel $C_7H_{12}O_4$ aufweisen, mit der Säure, welche bei der Zersetzung der Camphoronsäure durch Destillation gewonnen wurde, vergleicht, so zeigt sich, dass derselben die von Bischoff[1]) zuerst dargestellte Trimethylbernsteinsäure im Schmelzpunkt, Siedepunkt des Anhydrids, überhaupt in allen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich sieht. Diese Uebereinstimmung ist um so charakteristischer, als die Trimethylbernsteinsäure von allen Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_4$ den höchsten Schmelzpunkt neben dem niedrigsten Siedepunkt des Anhydrids aufweist, was ja bei der Anhäufung der Methylgruppen im Molekül leicht erklärlich ist. Die Wahrscheinlichkeit der Identität beider Säuren war auf Grund dieser Daten eine sehr grosse; um den Nachweis endgültig zu führen, wurde die Trimethylbernsteinsäure mit geringen Änderungen nach dem von Bischoff angegebenen Verfahren dargestellt und mit der aus Camphoronsäure gewonnenen Säure verglichen.

Synthese der Trimethylbernsteinsäure.



1) Ber. **23** 649.

Die Synthese wurde in ähnlicher Weise, wie diese schon früher von Bischoff[1]) ausgeführt wurde, durch Umsetzung von α-Bromisobuttersäureester mit Natriummethylmalonsäureester bewirkt.



Durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung erhält man die freie Säure.

Als Ausgangsmaterial diente Isobuttersäure, die aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen war; zur Bromirung verwandt wurde der bei 16″—17″ bei 63°—64° übergehende Anteil. Die Bromirung wurde in der bekannten Weise nach der sogenannten Volhard'schen Methode vorgenommen; der gebromte Isobuttersäureäthylester sott bei 56° (Druck 16″, Bad 66°); später wurde das α-bromisobuttersaure Äthyl gleichfalls von Kahlbaum bezogen und als rein erkannt. Der zur Synthese verwandte Methylmalonsäureester wurde in bekannter Weise aus Natriummalonsäureester und Methyljodid dargestellt. Sämtliche Ingredienzien waren gleichfalls von Kahlbaum bezogen. Der so gewonnene Methylmalonsäureester sott bei 92,5° (Druck 16″, Bad 108°). Die Synthese wurde in folgender Weise ausgeführt.

Angewandt 103,3 g Methylmalonsäureester, 13,3 g Na, ca. 144 cbc. Xylol.

Das Natrium wurde in Drahtform in die Xylollösung

---

1) A. a. O.

des Methylmalonsäureesters eingepresst und das Gemisch stehen gelassen, bis die Reaktion beendet war. Dann wurden 106 g α-Bromisobuttersäureester zugegeben und im Rundkolben am Rückflusskühler zwei Tage lang auf 180°—190° im Paraffinbad erhitzt. Das Natriumbromid schied sich pulverförmig aus, die Reaktion war zum Schluss neutral. Dann wurde Wasser zugegeben, und die Xylollösung der gebildeten Ester mit gewöhnlichem Äthyläther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren und Abdunsten des Äthers destilliert. Zuerst ging das Xylol über, dann kam eine verhältnismässig grosse Menge unveränderten Methylmalonsäureesters. Der eigentliche Ester oder vielmehr das Gemisch der Ester sott zwischen 105° und 165°; deutliche Siedepunkte konnten bei 155° und bei ca. 162° wahrgenommen werden. Es wurde so lange fraktioniert, die zugehörigen Anteile vereinigt, bis zwei Fraktionen erhalten wurden.

	S. P.	Bad	Druck
I	155°	169°	13″
II	ca. 162°	183°	14″

Verarbeitung der Fraction I.

55,7 g der Fraction I wurde mit 67,5 g KOH (berechnet 42,5) und 57,5 g Alkohol unter Zuzatz von wenig Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler verseift. Nachdem der Alkohol möglichst vollständig abgedunstet war, wurden 114,3 cbc. Salzsäure vom sp. G. 1,190, (wenig mehr, als die berechnete Menge) zugesetzt und zur Trockne eingedampft, wobei Kohlensäureentwicklung wahrgenommen wurde. Die Säure wurde dann im Soxh-

let'schen Apparat mit Äther extrahiert und nach dem Abdunsten des Äthers bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung im Kölbchen auf ca. 200° erhitzt. Dann wurde sie in bekannter Weise mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt und letzteres destillirt.

S.P. = 101°—108°, Bad 133°—165°, Druck 12″.

Zum Schluss der Destillation kam ein hochsiedender Anteil (bis 165°), der in der Vorlage fest wurde. Es wurde vorläufig zurückgestellt, um später mit einem gleichsiedenden Anteil der Fraction II vereint zu werden.

Verarbeitung der Fraction II.

27 g der Fraction II wurden mit 33 g KOH und 33 g Alkohol, wie oben verseift und nach Abdunsten des Alkohols mit 56 cbc. Salzsäure vom sp. g. 1,190 versetzt, eingedampft, extrahiert, erhitzt und mit Acetylchlorid in das Anhydrid verwandelt und destilliert. Es wurden die gleichen Fraktionen erhalten, wie oben, nur dass der höher siedende Anteil an Menge überwog.

Beim nochmaligen, wiederholten Destillieren der vereinten niedrig siedenden Anteile wurden 16,1 g Trimethylbernsteinsäureanhydrid erhalten.

S. P. 109°, Druck 12″, Bad 120°.

Die hochsiedende Fraktion enthielt die Dimethylglutarsäure, die, wie Bischoff[1]) nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester neben der Trimethylbernsteinsäure entsteht.

---

1) Ber. **23** 666. **23** 1464.

Da die Trimethylbernsteinsäure ein besonders in der Hitze unlösliches, die Dimethylglutarsäure dagegen ein im Wasser leicht lösliches Calciumsalz bildet, wurde das Anhydrid durch Erwärmen mit Wasser in die Säure verwandelt, die kalte Lösung mit Calciumcarbonat versetzt, bis ein Teil desselben ungelöst zurückblieb. Von diesem wurde abfiltriert und zur klaren Lösung vorsichtig Kalkmilch zugesetzt. Es tritt dann — bei langsamem Arbeiten auch schon bei Zusatz des Calciumcarbonats — bei einem gewissen Punkte der Neutralisation, während die Flüssigkeit noch sauer reagiert, plötzlich eine massenhafte Ausscheidung des trimethylbernsteinsauren Calciums ein. Man thut gut, in diesem Stadium schnell durch ein Saugfilter zu filtrieren, da der zuerst ausgefallene Anteil noch mit Calciumhydroxyd resp. Calciumcarbonat verunreinigt ist, und nur den aus dem Filtrat sich abscheidenden Anteil zur Analyse zu verwenden. Der Rückstand kann zur Freimachung der Säure verwendet werden. Setzt man nach dem Abfiltrieren aufs neue Kalkmilch zur Lösung bis zur Neutralisation, so erhält man besonders beim Erhitzen eine zweite Portion des Calciumsalzes. Die Lösung wird schliesslich eingedampft und gibt dimethylglutarsaures Calcium, das jedoch als belanglos für diese Untersuchung nicht weiter verarbeitet wurde.

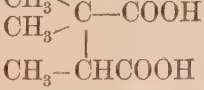
Die Synthese der Trimethylbernsteinsäure wurde noch einmal in derselben Weise wiederholt, nur mit der Vereinfachung, dass die gebildeten Ester nicht fraktioniert wurden, sondern die ganze Masse nach der Kohlensäureabspaltung ohne Zugabe von Acetylchlorid direkt unter vermindertem Druck destilliert wurde. Das Erhitzen hatte genügt, um die Anhydridbildung zu bewirken. Es war in vier Fraktionen das Destillat

aufgefangen; jede Fraktion wurde für sich durch Erhitzen mit Wasser in die freie Säure verwandelt und diese dann in der oben schon beschriebenen Weise in das Calciumsalz übergeführt. Auch hier konnte beobachtet werden, dass die höher siedenden Anteile geringere Mengen des schwer löslichen Kalksalzes bildeten, also weniger Trimethylbernsteinsäure enthielten, als die tiefer siedenden Anteile. Das beim Eindampfen der Filtrate hinterbleibende dimethylglutarsaure Calcium wurde, wie oben, vernachlässigt.

Das so gewonnene trimethylbernsteinsaure Calcium diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung der reinen Säure und deren Derivate; denn auch das zur Analyse verwandte Calciumsalz war aus Säure dargestellt, die durch wiederholte Destillation des Anhydrids und Umkrystallisation gereinigt war.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass die zuletzt beschriebene Methode der Herausarbeitung der Säure aus dem Gemisch der bei der Synthese erhaltenen Ester am einfachsten und schnellsten zum Ziel führt. Die Siedepunkte der Ester selbst liegen zu nahe neben einander, als dass durch fraktionierte Destillation eine Trennung derselben möglich wäre. Besser gelingt die Fraktionierung der Anhydride, deren Siedepunkte stärker differieren; aber auch diese Trennung ist noch keine vollständige, eine scharfe Trennung ist erst durch das Calciumsalz möglich.

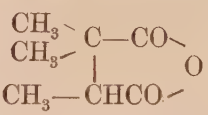
1. Die Säure.



Kocht man das Anhydrid $C_7H_{10}O_3$, dessen Darstellung aus dem Calciumsalz und Reinigung durch

Destillation weiter unten beschrieben wird, mit Wasser, so erhält man die von Auwers und Jackson[1]), sowie von Bischoff und Mintz[2]) schon beschrieben und analysierte, von Zelinsky und Besredka[3]) weiter untersuchte freie Trimethylbernsteinsäure. Dieselbe ist in Wasser und heissem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich. Auch hier wurden aus Wasser Krystalle gezüchtet, deren Bèschreibung weiter unten folgt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich dieselben Erscheinungen, die bei der aus Camphoronsäure gewonnenen Säure beobachtet wurden. Bei schnellem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 131° gefunden (nach dem Wiedererstarren zwischen 126° und 128°, was auf teilweise Anhydridbildung hindeutet); bei langsamem Erhitzen wird wegen partieller Wasserabspaltung der Schmelzpunkt tiefer gefunden.

2. Das Anhydrid.

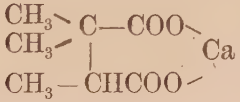


Das Anhydrid wurde durch direkte Einwirkung von Acetylchlorid auf trimethylbernsteinsaures Calcium und darauf folgende Destillation im Vacuum erhalten. In einem kleinen Destillierkölbchen wurde eine Portion des trockenen Kalksalzes mit Acetylchorid im Überschuss eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt und aus demselben Kölbchen gleich das gebildete Anhydrid abdestilliert, welches bei der erstmaligen Destillation bei einer Badtemperatur von 130°—200° über-

1) Ber. **23** 1599.
2) Ber. **22** 3179, **23** 649, 1464, 3395.
3) Ber. **24** 459.

geht, (Druck 12″). Durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gelingt es leicht, ein absolut konstant bei 101° siedendes Produkt zu gewinnen. (Bad ca. 120°, Druck 10″). Erst wenn dieser Siedepunkt erreicht ist, wird das Anhydrid in der Vorlage fest und zeigt so auch äusserlich den Habitus des Anhydrids der aus Camphoronsäure gewonnenen Säure. Der Schmelzpunkt dieses festgewordenen Anhydrids liegt annähernd bei 31°, der Erstarrungspunkt bei 26°. Dass der Siedepunkt des Anhydrids anfänglich höher ist, liegt wohl an geringen Beimengungen des beträchtlich höher siedenden Dimethylglutarsäureanhydrids, welches noch in dem Calciumsalz enthalten gewesen sein musste, das als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Anhydrids diente. Auch bei dem Anhydrid der aus Camphoronsäure gewonnenen Säure wurde, wie oben erwähnt, erst nach mehrmaligem Destilliren ein scharfer und konstanter Siedepunkt erzielt.

3. Das Calciumsalz.



Zur Darstellung des reinen trimethylbernsteinsauren Calciums wurde eine Portion krystallisierter Säure, welche aus dem bei 101° siedendem (10″) Anhydrid gewonnen war, in Wasser gelöst und in der schon oben beschriebenen Weise mittelst Calciumcarbonat und Kalkmilch in das Kalksalz übergeführt. Auch hier fiel, wenn die Ausscheidung des Salzes in der Kälte vorgenommen wurde, ein Salz mit 3 Molekülen Krystallwasser aus. Bei 100° gefälltes Salz dagegen enthielt ein Molekül Krystallwasser.

Analyse des in der Kälte gefällten Salzes:

0,2748 g Subst. (lufttrocken) verlor bei 200° 0,0591 g Wasser und gab mit Schwefelsäure eingedampft 0,1472 g $CaSO_4$.

0,2463 gr Subst. (lufttrocken) verlor bei 200° 0,053 gr H_2O und hinterliess mit Schwefelsäure eingedampft 0,1338 gr $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$	I	II
$3H_2O = 21{,}42\,\%$	21,50	21,55
$Ca = 15{,}87\,\%$	15,75	15,97.

Analyse des bei 100° ausgefällten Salzes:

0,2935 g Subst. (lufttrocken) verlor bei 200° 0,0240 g H_2O und hinterliess mit Schwefelsäure eingedampft 0,1855 g $CaSO_4$.

0,2202 g Subst. (lufttrocken) verlor bei 200° 0,0190 g Wasser und hinterliess mit Schwefelsäure eingedampft 0,1402 g $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{10}O_4Ca + H_2O$	I	II
$H_2O = 8{,}3\,\%$	8,2	8,62
$Ca = 18{,}52\,\%$	18,58	18,7

Die Löslichkeitsbestimmung des bei 100° gefällten Salzes ergab folgende Zahlen:

30,8028 g bei 100° gesättigter Lösung gab 0,0279 g Rückstand.

33,6988 g bei 100° gesättigter Lösung gab 0,0305 g Rückstand.

Daraus berechnet sich:

100 Teile Wasser lösen bei 100°

I. 0,090 II. 0,090 Teile

wasserfreies Salz. Das Trocknen des beim Eindampfen der bei 100° gesättigten Lösung hinterbleibenden Rückstandes geschah durch Erhitzen auf 200°, wodurch nach ca. zweistündigem Trocknen Gewichtskonstanz eintrat.

Theoretische Betrachtungen.

Eine Vergleichung der Eigenschaften der synthetischen Säure und deren Derivate mit den Eigenschaften der durch Zersetzung der Camphoronsäure vermittelst Destillation gewonnenen Säure zeigt eine so genaue Übereinstimmung der beiden Säuren, dass an deren Identität nicht mehr gezweifelt werden kann. In der folgenden Tabelle sind der Übersichtlichkeit halber die sämtlichen Zahlenwerte noch einmal zusammengestellt.

Säure $C_7H_{12}O_4$

	aus Camphoronsäure	synthetisch
1.	Säure Smp. 131°	131°
	Krystallsystem: rhombisch	rhombisch
2.	Anhydrid S. P. 101° (10″)	101° (10″)
	Smp. 31°	31°
	Erstarrungsp. 26°	26°
3.	Calciumsalz	
	Krystallwasser 3 Mol.	3 Mol.
	(in Kälte gefällt)	(in Kälte gefällt)
	1 Mol.	1 Mol.
	(in Hitze gefällt)	(in Hitze gefällt)
	Löslichkeit 0,085	0,090.

Die Identität beider Säuren wird schliesslich durch die krystallographischen Messungen erwiesen. Herr Privatdocent Dr. Fock in Berlin hatte die Liebenswürdigkeit, mir darüber folgendes mitzuteilen, wofür ich an dieser Stelle ihm noch meinen besten Dank sage.

„Die synthetische Säure und das Destillationsprodukt der Camphoronsäure sind völlig identisch und ebenso sind die sämtlichen vier Proben der letzteren einheitlich, d. h. frei von anderen Körpern. Die Prüfung war eine äusserst einfache,

da normal zu jeder Prismenfläche eine optische Axe austritt.

Krystallform rhombisch a : b c: 0,8297 : 1 : 0,6585.

Beobachtete Formen $b = \{ 010 \} \infty \breve{P} \infty$,

$m = \{110\} \infty P$ und $q = \{ 011 \} \breve{P} \infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 6″ lang und 2″ dick. Das Brachypinakoid b tritt meistens nur untergeordnet auf, besitzt aber ebenso, wie das Brachydoma q gutspiegelnde Flächen, während das Prisma regelmässig matt erscheint.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 79^0\,22'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 66^0\,44'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$= 69^0\,31'$	$69^0\,29'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b und nach dem Brachydoma q Ebene der optischen Axen = Basis. Feste Mittellinie = Axe a. Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe angenähert normal aus.“

Die zur Messung verwandten Krystalle waren in verdünnter, wässriger Lösung der Säuren gezogen; die Säuren selbst aus den Anhydriden dargestellt, welche nach mehrfacher Destillation bei 11″ Druck scharf bei 101° sotten.

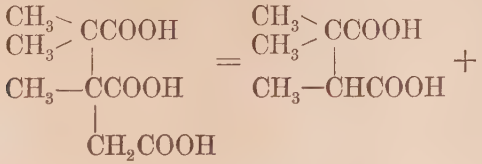
Die vorstehend beschriebenen experimentellen Untersuchungen ergeben als Endresultat, dass die Camphoronsäure bei der Zersetzung durch Destillation zerfällt in:

1. Isobuttersäure,
2. Trimethylbernsteinsäure,
3. Kohlensäure,
4. Ein hochsiedendes indifferentes Öl,

5. gasförmige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Spuren),
6. Kohle.

Von diesen Zersetzungsprodukten wurden in der vorliegenden Arbeit nur die drei erst genannten berücksichtigt; indessen gestatten diese Spaltungsprodukte schon sehr wohl, Rückschlüsse auf die Konstitution der Camphoronsäure zu ziehen. Frühere Untersuchungen liessen es nämlich wahrscheinlich erscheinen, dass in der Camphoronsäure eine substituierte Tricarballylsäure vorliege; hiernach lag die Vermutung nahe, dass die Camphoronsäure sich als dreifach methylierte Tricarballylsäure darstelle.

Da die Trimethylbernsteinsäure — das eine Bruchstück der Camphoronsäure, welches bei der Spaltung derselben durch Destillation entsteht — zwei Methylgruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom enthält, durfte dieselbe Gruppirung auch im Molekül der Camphoronsäure selbst angenommen werden. Die Camphoronsäure wäre demnach eine Methyldimethyltricarballylsäure, wobei die Stellung der Alkylgruppen zunächst noch unentschieden bleibt. Nehmen wir an, dass in der Tricarballylsäure das α-Kohlenstoffatom zweifach, das β-Kohlenstoffatom einfach methyliert sei, so liesse sich der Zerfall dieser Säure in Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäure, Kohlensäure und Kohle ganz ungezwungen erklären nach folgendem Schema:



$$2\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCOOH + 2CO_2 + C.$$

Zwei Moleküle der Säure zerfallen in der Weise, dass das eine zwischen dem α-Kohlenstoffatom und β-Kohlenstoffatom, das andere zwischen dem β-Kohlenstoffatom und dem γ-Kohlenstoffatom sich spaltet. Im ersten Falle entstehen zwei Moleküle Isobuttersäure, in dem sich ein Molekül Kohlensäure aus der Carboxylgruppe des γ-Kohlenstoffatomes abspaltet, während das Wasserstoffatom derselben an die Methylengruppe anrückt und diese zur Methylgruppe umwandelt. Im zweiten Falle entsteht Trimethylbernsteinsäure (1 Molekül). Die Gruppe $-CH_2COOH$ zerfällt in der Weise, dass sich Kohlensäure bildet und ein Wasserstoffatom an das einfach methylierte Kohlenstoffatom der Trimethylbernsteinsäure anrückt. Die beiden anderen Wasserstoffatome lagern sich an die der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome der nach der ersten Spaltung gebildeten Isobuttersäure an; das Kohlenstoffatom der Methylengruppe scheidet sich als Kohle aus. Ähnlich würde man sich den Spaltungsvorgang vorzustellen haben, wenn man die Camphoronsäure als α-Dimethyl-γ-methyl-tricarballylsäure auffasste.

In Wirklichkeit dürfte der Vorgang der Spaltung der Camphoronsäure wohl komplizierter verlaufen, als er durch das oben gegebene Formelbild veranschaulicht wird. So wird durch dasselbe nicht erklärt die Entstehung des indifferenten Öles und der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Dass dieses Bild aber dem natürlichen Vorgange in grossen Zügen entspricht, würde nur eine Synthese jener zwei isomeren Trimethylcarballylsäuren und der Nachweis, dass eine derselben mit der Camphoronsäure identisch sei, beweisen. Mit dem Anstellen synthetischer Versuche in dieser Richtung beschäftigt, wurde ich an der Fortsetzung derselben durch ein

akutes Augenleiden Monate lang verhindert. Ich muss es mir daher leider versagen, die Resultate derselben als Stütze dieser theoretischen Betrachtungen schon hier mitzuteilen. Ich will hier nur noch bemerken, dass die Auffassung der Camphoronsäure als einer α-Dimethyl-β-Methyl-Tricarballylsäure vielleicht auch für das eigentümliche, der Camphersäure analoge Verhalten der Camphoronsäure bei der Ätherifikation eine Erklärung zu geben berufen erscheint. Es wäre dann allerdings noch zu untersuchen, ob die Anfangsgeschwindigkeit der Ätherifikation, nach Menschutkins Verfahren bestimmt, auch zur Annahme von zwei tertiären Kohlenstoffatomen im Molekül der Camphoronsäure führen würde.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Ferdinand Helle, wurde am 3. Juli 1866 zu Magdeburg-Buckau geboren als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Carl Helle und seiner Ehegattin Hedwig geb. Dulon, evangelischer Konfession. Meinen ersten Schulunterricht erhielt ich in der Vorbereitungsschule zu Magdeburg. Michaelis 1875 bezog ich das dortige Domgymnasium, das ich Ostern 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich wandte mich zunächst nach Zürich, wo ich mich an der Hochschule 3 Semester lang hauptsächlich naturwissenschaftlichen Studien widmete. Nachdem ich mich zum Studium der Chemie im Speziellen entschlossen hatte, arbeitete ich 1 Semester lang in dem Institut des Herrn Geheimen Hofrats und Professors Dr. Fresenius in Wiesbaden. Ostern 1889 wurde ich an der hiesigen Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikuliert, welcher ich seitdem ununterbrochen angehört habe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

In Zürich:

Abeljanz, Avenarius, Forell, Frey, Gaule, Meili, Merz, A. Meyer, H. von Meyer, Stein, Stiefel.

In Wiesbaden:
Borgmann, Flück, H. Fresenius, R. Fresenius, W. Fresenius, Hintz, Hüppe.

In Bonn:
Anschütz, Bender, Bredt, Emery, Fuchs, Hertz, Kekulé, Klingemann, Klinger, Lorck, Ludwig, J. B. Meyer, Pohlig, F. Schenck, H. Schenck, Sering, Strasburger, Wallach, Wolff.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Danke verpflichtet. Insbesondere spreche ich dem Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. A. Kekulé, sowie den Herren Professoren Dr. Anschütz und Dr. Klinger für die vielseitige Anregung, welche mir von denselben während meines Studiums zu Teil geworden ist, meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Die Camphoronsäure ist als eine alkylsubstituierte Tricarballylsäure aufzufassen.

2. Das von Knorr durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester erhaltene Pyrazolderivat ist in seiner Constitution noch nicht eindeutig bestimmt.

3. Die Ansicht von Wislicenus, dass doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen die Drehbarkeit derselben gegen einander aufhebe, ist zu verwerfen.

4. Sir William Thomson's Theorie über das Wesen der Atome (sog. Wirbeltheorie) steht in Einklang mit allen von der Physik und Chemie ermittelten Eigenschaften derselben.